

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月24日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-253790

出 願 人
Applicant(s):

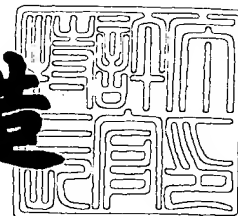
東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社



2000年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3096290

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P0001663
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 C08L101/00
 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ハタカ ヒデカ

【氏名】 畑中 秀克

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ナカニ コウジ

【氏名】 中西 康二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 フルカ ハルヒコ

【氏名】 古川 晴彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 シロモト コウジ

【氏名】 城本 幸志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ウヰキ ヒロシ

【氏名】 植木 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 モリタ ヨシツグ

【氏名】 森田 好次

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂 (100 重量部)、(B) 粉末状金属水酸化物 (10～300 重量部)、(C) 平均単位式： $R^1_a (R^2O)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群から選ばれる 1 価炭化水素基であり、 a は 0 または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は 0.75～2.5 の数である。) で示されるアルコキシ基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50 重量部)、(D) 平均単位式： $R^3_a (HO)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基からなる群から選ばれる 1 価炭化水素基であり、 a は 0 または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は 0.75～2.5 の数である。) で示されるシラノール基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50 重量部) および (E) 縮合反応促進触媒 (0.01～10 重量部) からなることを特徴とする、難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分がポリオレフィン系樹脂である請求項 1 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分が粉末状水酸化マグネシウムである請求項 1 項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 (C) 成分のアルキル基がメチル基であり、アリール基がフェニル基である、請求項 1 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 (D) 成分のアルキル基がメチル基であり、アリール基がフェニル基である、請求項 1 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 (C) 成分中のアルコキシ基がメトキシ基またはエトキシ基である請求項 1 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 (A) 成分と (B) 成分を加熱混合した後、(C) 成分、(D) 成分および (E) 成分を添加して混合することを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】 (C) 成分、(D) 成分および (E) 成分のそれぞれを、B

E T 法比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ粉末との混合物とし、該混合物を (A) 成分と (B) 成分の加熱混合物に添加することを特徴とする請求項 7 に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関し、詳しくは、難燃性に優れ、かつ、機械的特性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等のポリオレフィン系樹脂に難燃性を付与する方法としては、塩素原子に代表されるハロゲン原子を含有する化合物をポリオレフィン系樹脂に配合する方法が採用されている。ところが、この種のハロゲン原子含有化合物を配合したポリオレフィン系樹脂組成物は燃焼時に大量の黒煙を発生する上に、人体に有害なガスあるいは金属類を腐食するガスを発生するという問題点があった。従来、かかる問題点を解消する方法として、ポリオレフィン系樹脂に水酸化アルミニウム粉末や水酸化マグネシウム粉末のような粉末状金属水酸化物を配合する方法が提案されている。しかし、この方法では、ポリオレフィン系樹脂を難燃化するためには、多量の粉末状金属水酸化物を配合する必要があり、そのため成形加工性に劣り、機械的強度が低下した難燃性ポリオレフィン系樹脂しか得られないという問題点があった。

【0003】

また、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂に、アルコキシ基含有分岐状オルガノシロキサン、リン酸エステルおよび金属水酸化物を配合して難燃性熱可塑性樹脂組成物を得る方法が提案されている（特開平 5-339510 号公報）。しかし、この方法で得られた難燃性熱可塑性樹脂組成物は、難燃性が必ずしも十分とはいえず、またこの方法ではリン酸エステルの使用を必須としているため、例えば、このものを廃棄したときに、燐化合物に起因する土壌汚

染を引き起こすことが懸念される等の問題点があり、用途によっては満足できるものではなかった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解消するために鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に特定の 2 種類の分岐状オルガノポリシロキサンと縮合反応促進触媒を配合すれば、難燃性が著しく向上することを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は難燃性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明組成物は、(A) 熱可塑性樹脂 (100 重量部)、(B) 粉末状金属水酸化物 (10～300 重量部)、(C) 平均単位式： $R^1_a (R^2O)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群から選ばれる 1 価炭化水素基であり、 a は 0 または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は 0.75～2.5 の数である。) で示されるアルコキシ基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50 重量部)、(D) 平均単位式： $R^3_a (HO)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基からなる群から選ばれる 1 価炭化水素基であり、 a は 0 または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は 0.75～2.5 の数である。) で示されるシラノール基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50 重量部) および (E) 縮合反応促進触媒 (0.01～10 重量部) からなることを特徴とする、難燃性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

これを説明すると、(A) 成分の熱可塑性樹脂は、熱可塑性 (常温で変形し難く弾性を有し塑性を示さないが、適当な加熱により塑性を現わし成形が可能になり、冷却して温度が下がると再びもとの弾性体にもどる可逆的変化を行い、その間に分子構造などの化学変化を殆ど生じない性質) を有する有機樹脂であればよ

く、その種類等は特に限定されない。具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、マレイン酸、無水マレイン酸等のビニル系モノマーとの共重合体、前記エチレン単独もしくはエチレンと α -オレフィンとの共重合体をアクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性して成る共重合体等のポリオレフィン系樹脂；芳香族ポリカーボネート樹脂およびそのアロイ；ポリフェニレンエーテル樹脂およびそのアロイ；ポリアリレート樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の芳香族ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリスチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等のスチレン系樹脂等が例示される。これらの中でもポリオレフィン系樹脂が好ましい。

【0007】

(B)成分の粉末状金属水酸化物は本発明組成物に難燃性を付与する働きをする。かかる(B)成分は周期率表のIa属、IIa属、IVb属の金属水酸化物であり、その分解開始温度が150~450℃の範囲にあるものが好ましい。具体的には、粉末状水酸化マグネシウム、粉末状水酸化アルミニウム、またはこれらの表面がシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸等の表面処理剤で処理されたものが例示される。これらの中でも、粉末状水酸化マグネシウムが好ましい。また、熱可塑性樹脂への分散性が良好であり、樹脂組成物の成形加工性を低下させないためには、その平均粒径が0.01~30 μ mの範囲内にあるものが好ましく、0.05~10 μ mの範囲内にあるものがより好ましい。

【0008】

(B)成分の配合量は、少なすぎると難燃性付与効果が発現されず、多すぎる

と機械的強度が低下するので、(A)成分100重量部に対して1～300重量部であり、好ましくは50～150重量部である。

【0009】

(C)成分のアルコキシ基含有分岐状オルガノポリシロキサンは、(D)成分のシラノール基含有分岐状オルガノオルガノポリシロキサンと併用することにより(A)成分の難燃性を向上させる働きをする。かかる(C)成分は、平均単位式： $R_a^1(R^2O)_bSiO_{(4-a-b)/2}$ （式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリール基からなる群から選ばれる1価炭化水素基であり、アルキル基としては炭素数1～12のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数6～12のアリール基が好ましい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基が例示され、これらの中でもメチル基が好ましい。アルケニル基として具体的には、ビニル基、ヘキセニル基等が例示される。アリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基が例示され、これらの中でもフェニル基が好ましい。aは0または正数であり、bは正数であり、a+bは0.75～2.5の数である。）で示される分岐状オルガノポリシロキサンである。

【0010】

(C)成分中のアルコキシ基の含有量は、1～50重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましい。かかる(C)成分の形態は液体であっても固体であってもよい。固体の場合はその軟化点が(A)成分の軟化点より低いことが分散性の点で好ましく、300℃以下が好ましい。(A)成分がポリオレフィン系樹脂である場合は、軟化点が200℃以下のものが好ましい。かかるオルガノポリシロキサンの重量分子量は、300～500,000の範囲にあることが好ましく、500～100,000の範囲にあることがより好ましく、500～10,000の範囲にあることがさらに好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィーによって定量される。

【0011】

(C)成分の配合量は(A)成分100重量部に対し、0.01～50重量部であり、好ましくは0.1～30重量部である。

【 0 0 1 2 】

(D) 成分のシラノール基含有分岐状オルガノポリシロキサンは (C) 成分のアルコキシ基含有分岐状オルガノオルガノポリシロキサンと併用することにより (A) 成分の難燃性を向上させる働きをする。かかる (D) 成分は、平均単位式： $R^3_a (HO)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリール基からなる群から選ばれる 1 価炭化水素基であり、アルキル基としては炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数 6 ～ 12 のアリール基が好ましい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基が例示され、これらの中でもメチル基が好ましい。アルケニル基として具体的には、ビニル基、ヘキセニル基等が例示される。アリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基が例示され、これらの中でもフェニル基が好ましい。また、*a* は 0 または正数であり、*b* は正数であり、*a* + *b* は 0.75 ～ 2.5 の数である。) で示される分岐状オルガノポリシロキサンである。

【 0 0 1 3 】

(D) 成分中の水酸基の含有量は、1 ～ 50 重量% が好ましく、1 ～ 40 重量% がより好ましい。かかる (D) 成分の形態は液体であっても固体であってもよい。固体の場合はその軟化点が (A) 成分の軟化点より低いことが分散性の点で好ましく、300℃ 以下が好ましい。(A) 成分がポリオレフィン樹脂である場合は、軟化点が 200℃ 以下のものが好ましい。

かかるオルガノポリシロキサンの重量分子量は、300 ～ 500,000 の範囲にあることが好ましく、500 ～ 100,000 の範囲にあることがより好ましく、500 ～ 10,000 の範囲にあることがさらに好ましい。

【 0 0 1 4 】

(D) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対し、0.01 ～ 50 重量部であり、0.1 ～ 30 重量部が好ましい。また、(D) 成分中のシラノール基のモル数と (C) 成分中のシラノール基のモル数の比が (1.0 : 0.8) ～ (1.0 : 1.2) の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

(E) 成分の縮合反応促進触媒は、上記 (C) 成分と (D) 成分の縮合反応 (脱アルコール反応) を促進するための成分である。かかる (E) 成分としては、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*n*-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド等の置換もしくは非置換のアルミニウムアルコキシド類およびそれらの部分加水分解縮合物；ジイソプロポキシ (アセチルアセトネート) アルミニウム、ジ-*n*-ブトキシ (アセチルアセトネート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトネート) アルミニウム、ジイソプロポキシ (エチルアセチルアセテート) アルミニウム、ジ-*n*-ブトキシ (エチルアセチルアセテート) アルミニウム、*n*-ブトキシブトキシビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジラウレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート、ジブチルビスエチルアセトアセテート等の錫キレート化合物；チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド等の置換または非置換のチタンアルコキシド類およびそれらの部分加水分解縮合物；チタントリイソプロポキシプロピレングリコラート、チタントリイソプロポキシオクチレングリコラート、チタンジ-*n*-ブトキシビスヘキシレングリコラート等のチタングリコラート類、ジイソプロポキシビス (アセチルアセトナト) チタン、ジイソプロポキシビス (エチルアセトアセタト) チタン等のチタンキレート化合物；ジルコニウム-*n*-プロポキシド、ジルコニウム-*n*-ブトキシド等のジルコニウムアルコキシド化合物およびその部分加水分解縮合物；ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムエチルアセトアセテート等のジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムオクトエート等のジルコニウムカルボキシレート化合物；亜鉛オクトエート等の亜鉛カルボキシレート化合物；鉛オクトエート等の鉛カルボキシレート化合物が例示される。これらの中でも、ポリオレフィンの溶融温度付近での触媒活性に優れる点から、ジイソプロポキシ (アルキルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトネート) アルミニウム、ジイソプロポキシ (アセチルアセトネート) アルミニウム、アルミニウ

ムトリイソプロポキシド、ジルコニウムエチルアセトアセテート、ジルコニウムオクトエート、亜鉛オクトエート、鉛オクトエートが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明組成物において、(A)成分と(B)成分に加えて(C)成分と(D)成分と(E)成分を配合すれば難燃性が著しく向上する理由は明確ではないが次の通りと推測される。即ち、(A)成分中で(C)成分と(D)成分と(E)成分を混合する際に、(C)成分中のアルコキシ基と(D)成分中のシラノール基とが縮合してこれらの分岐状オルガノポリシロキサン分子量が増大する。さらにこれらの分岐状オルガノポリシロキサンが架橋構造を形成すると推定される。このような架橋構造は表面に生成する炭化物皮膜、いわゆるチャーの皮膜強度を硬くして熱可塑性樹脂の分解ガスの放出を防いだり、燃焼による輻射熱を断熱し熱可塑性樹脂の分解を低減したり燃焼時のドリッピングを抑えて難燃性を向上させると考えられる。

【 0 0 1 7 】

本発明の樹脂組成物は上記(A)成分～(E)成分からなるが、これらの成分に加えて、熱可塑性樹脂組成物に添加配合することが公知とされる各種添加剤、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、シリカ等の無機質充填剤、酸化防止剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤、熱光安定剤、分散剤、帯電防止剤等の添加剤を配合することは、本発明の目的を損わない限り、差支えない。

【 0 0 1 8 】

本発明組成物は、上記(A)成分～(E)成分を均一に混合することによって製造されるが、(A)成分と(B)成分を加熱下混合した後、(C)成分、(D)成分および(E)成分を添加して混合することが好ましい。また、この際(C)成分、(D)成分および(E)成分のそれぞれを、BET法比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末との混合物とし、該混合物を(A)成分と(B)成分の加熱混合物に添加することが好ましい。この場合、シリカ粉末はそのBET法比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子状シリカであることが好ましい。この場合、シリカ粉末の量は(C)成分、(D)成分、(E)成分のそれぞれの100重量部に対して、10～500重量部の範囲にあることが好ましい。かかる混合物を製造

するための混練装置としては、ヘンシエルミキサー、スーパーミキサー、ミクロナミキサーが例示される。

【0019】

本発明組成物を製造するための装置としては、2本ロールミル、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、連続混練押出機等熱可塑性樹脂組成物を製造するために使用されている装置が使用可能である。

【0020】

以上のような本発明組成物は、押出成形方法、カレンダー成形方法、射出成形方法等一般的の熱可塑性樹脂の成形加工方法にしたがって、フィルム状成形品、シート状成形品、ボード状成形品、パイプ状成形品等に加工作れる。そしてこれらの成形物は、難燃性に優れるので、かかる特性を生かして電線の被覆剤、ケーブルの被覆剤、電気・電子部品材料などとして好適に使用される。

【0021】

【実施例】

次に、本発明を実施例により説明する。実施例および比較例で使用した分岐状オルガノポリシロキサン（SHR1、SHR2、SHR3、SHR4、SHR5、SHR6、SHR7およびSHR8）は、表1および表2に示す化学構造を有するものであった。表1、表2の式中、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表し、Dは $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位を表し、 D^{Ph_2} は $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位を表し、 T^{Ph} は $\text{PhSiO}_{3/2}$ 単位を表す。ここで、分岐状オルガノポリシロキサンの化学構造の解析は、核磁気共鳴スペクトル（NMR）を用いて行い、重量平均分子量の測定はゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した。重量平均分子量は分子量既知の標準ポリスチレンに換算した値である。また、実施例および比較例で使用した熱可塑性樹脂、粉末状金属水酸化物、縮合反応促進触媒は、以下に示す通りであった。

○熱可塑性樹脂

- ・HDPE樹脂（高密度ポリエチレン）：（三井化学株式会社製；商品名、ハイゼックス5305E）
- ・EEA樹脂（エチレンエチルアクリレートコポリマー）（日本ポリオレフィン

株式会社製；商品名ジェイレクス、A1150)

○粉末状金属水酸化物

・水酸化マグネシウム（協和化学株式会社製；商品名、キスマー5A)

○縮合反応促進触媒

・ジイソプロポキシ（アルキルアセトアセテート）アルミニウム

・ジブチル錫ジラウレート、

・オクチル酸鉛、

・オクチル酸ビスマス

【0022】

【表1】

分岐状 オルガノポリシロキサン	平均単位式	平均分子式
SIIR 1	$\text{Me}_{1.34}\text{Ph}_{0.33}(\text{MeO})_{0.67}\text{SiO}_{0.83}$	$\text{D}_{0.67}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.33}(\text{MeO}_{1.2})_{0.67}$
SIIR 2	$\text{Ph}_{1.0}(\text{MeO})_{1.3}\text{SiO}_{0.65}$	$\text{T}^{\text{Ph}}_{1.0}(\text{MeO}_{1.2})_{1.3}$
SIIR 3	$\text{Me}_{1.0}(\text{MeO})_{0.9}\text{SiO}_{1.05}$	$\text{T}_{1.0}(\text{MeO}_{1.2})_{0.9}$
SIIR 4	$\text{Me}_{2.0}(\text{HO})_{0.2}\text{SiO}_{0.9}$	$\text{D}_{1.0}(\text{HO}_{1.2})_{0.2}$
SIIR 5	$\text{Pr}_{0.3}\text{Ph}_{0.7}(\text{HO})_{0.5}\text{SiO}_{1.25}$	$\text{T}^{\text{Pr}}_{0.3}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.7}(\text{HO}_{1.2})_{0.5}$
SIIR 6	$\text{Me}_{1.03}(\text{HO})_{0.19}\text{SiO}_{1.39}$	$\text{D}_{0.03}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.97}(\text{HO}_{1.2})_{0.19}$
SIIR 7	$\text{Me}_{2.0}(\text{HO})_{0.005}\text{SiO}_{1.0}$	$\text{D}_{1.0}(\text{HO}_{1.2})_{0.005}$

【0023】

【表 2】

分岐状オルガノ ポリシロキサン	フェニル含有量 (モル%)	メチル基含有 量(重量%)	水酸基含有 量(重量%)	重量平均 分子量
SHR 1	20	19.3	0.00	900
SHR 2	100	25.4	0.00	1300
SHR 3	0	31.8	0.00	650
SHR 4	0	0.0	4.5	770
SHR 5	70	0.0	6.9	1600
SHR 6	0	0.0	4.7	4900
SHR 7	0	0.0	0.11	29600

【0024】

【実施例 1～11、比較例 1～2】

熱可塑性樹脂、粉末状水酸化マグネシウム、上記表 1 および表 2 に示した分岐状オルガノポリシロキサン（として SHR 1 から SHR 9）を後記する表 3 から表 6 に示す配合比率にて混合して難燃性熱可塑性樹脂組成物を得た。混合方法は次に示す通りであった。

東洋精機製作所株式会社製「ラボプラストミル」を 220℃ に加熱し、まず熱可塑性樹脂を投入し、溶融して、ついで粉末状金属水酸化物を投入して均一に分散するまで混練した。次にアルコキシ基含有分岐状オルガノポリシロキサン、シラノール基含有分岐状オルガノポリシロキサンを順番に添加し混合して、最後に縮合反応促進触媒を添加した後、220℃ で 5 分間混合し熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を成形温度 220℃ にて射出成形した。得られた成形品について、難燃性の評価と機械強度の測定を行った。難燃性は J I S - K 7 2 0 1 「酸素指数法によるプラスチックの燃焼試験方法」に準じて酸素指数を測定した。これらの測定結果を表 3 および表 4 に示した。

【0025】

【実施例 1 2】

分岐状オルガノポリシロキサン S H R 1 (3 0 部) 、 S H R 7 (3 0 部) 、 B E T 法比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ の乾式法シリカ (4 0 部) 、ジブチル錫ジラウレート (3 部) をスーパーミキサー (株式会社川田製作所製) にて 1 0 分間混合し、さらに室温で 2 4 時間静置することにより、平均粒子径 $1 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の白色粉末混合物を得た。次に、東洋精機製作所株式会社製「ラボプラストミル」を 220°C に加熱し、まず H D P E 樹脂 (高密度ポリエチレン) 1 0 0 部を投入して溶融し、ついで、粉末状水酸化マグネシウム 1 0 0 部を投入して混練後、上記で得られた白色粉末 A 1 0 3 部を投入し混合して熱可塑性樹脂組成物を製造した。この熱可塑性樹脂組成物を成形温度 220°C にて射出成形し、得られた成形品の難燃性を測定しところ、その酸素指数は 3 7 であった。

【 0 0 2 6 】

【比較例 5】

実施例 1 2 において、ジブチル錫ジラウレートを配合しなかった以外は実施例 1 2 と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を成形温度 220°C にて射出成形した。得られた成形品の難燃性を測定したところ、その酸素指数は 3 3 であった。

【 0 0 2 7 】

【発明の効果】

本発明組成物は、(A) 成分 ~ (E) 成分からなり、特に (C) 成分と (D) 成分と (E) 成分を含有しているので、優れた難燃性を有し、かつ、機械特性にも優れているという特徴を有する。

【 0 0 2 8 】

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
<u>組成</u>					
HDPE樹脂(部)	100	100	100	100	100
水酸化マグネシウム(部)	100	100	100	100	50
アルコキシ基含有分岐状 オルガノポリシロキサン SHR1(部)	5	5	5	5	3
シラノール基含有分岐状 オルガノポリシロキサン SHR4(部)	5	5	5	5	3
・ジイソプロポキシ(アルキルア セトアセテート)アルミニウム (部)	0.5				0.3
・オクチル酸鉛(部)		0.5			
・オクチル酸ビスマス(部)			0.5		
・オクチル酸亜鉛(部)				0.5	
<u>特性</u>					
酸素指数	34	32	35	33	29
引張強度(kgf/mm ²)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
伸び(%)	90	66	55	76	120

【0029】

【表 4】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
<u>組成</u>						
・ HDPE樹脂 (部)	100		100	100	100	100
・ EEA樹脂 (部)		100				
・ 水酸化マグネシウム(部)	100	100	100	100	100	100
アルコキシ基含有 オルガノポリシロキサン						
・ SHR1 (部)	2	2				
・ SHR2 (部)			5	3		
・ SHR3 (部)					5	3
シラノール基含有 オルガノポリシロキサン						
・ SHR4 (部)			5			
・ SHR5 (部)	10	10		7	5	
・ SHR6 (部)						7
<u>縮合反応促進触媒</u>						
・ ジイソプロポキシ (アルキルアセトアセテート)						
アルミニウム(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<u>特性</u>						
酸素指数	37	32	32	31	29	28

【 0 0 3 0 】

【表 5】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
<u>組成</u>				
・ HDPE 樹脂 (部)	100	100	100	100
・ 水酸化マグネシウム (部)	100	100	100	100
アルコキシ基含有分岐状 オルガノホリスロキサン SHR1 (部)	5		5	
シラノール基含有分岐状 オルガノホリスロキサン SHR4 (部)	5			5
縮合反応促進触媒 ・ジイソプロポキシ (アルキルアセトアセート)アルミニウム (部)			0.5	0.5
<u>特性</u>				
酸素指数	30	26	28	27
引張強度 (kgf/mm ²)	1.8	1.7	1.6	1.6
伸び (%)	28	65	35	40

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 難燃性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂 (100重量部)、(B) 粉末状金属水酸化物 (10～300重量部)、(C) 平均単位式： $R^1_a (R^2O)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基およびアリール基からなる群から選ばれる1価炭化水素基であり、 a は0または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は0.75～2.5の数である。)で示されるアルコキシ基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50重量部)、(D) 平均単位式： $R^3_a (HO)_b SiO_{(4-a-b)/2}$ (式中、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、アリール基からなる群から選ばれる1価炭化水素基であり、 a は0または正数であり、 b は正数であり、 $a+b$ は0.75～2.5の数である。)で示されるシラノール基含有分岐状オルガノポリシロキサン (0.01～50重量部) および (E) 縮合反応促進触媒 (0.01～10重量部) からなることを特徴とする、難燃性熱可塑性樹脂組成物、および前記 (A) 成分と (B) 成分を加熱混合した後、(C) 成分、(D) 成分および (E) 成分を添加して混合することを特徴とする前記難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 5 3 7 9 0
受付番号	5 0 0 0 1 0 7 3 7 1 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 8 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 8月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社